

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-153521

(43)Date of publication of application : 11.06.1996

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 4/06

H01M 4/58

(21)Application number : 06-293396

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1994

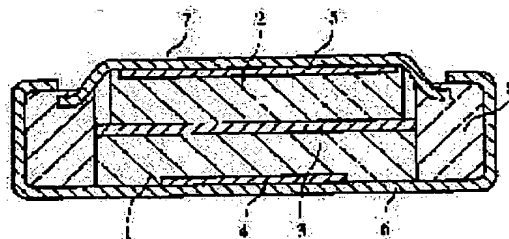
(72)Inventor : HARA MITSUNORI  
FUKUOKA SATORU  
YAMANO ATSUSHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous electrolyte battery that can suppress more effectively than conventional ones a rise in open circuit voltage or in internal resistance during preservation.

CONSTITUTION: In a nonaqueous electrolyte battery which has a lithium- containing negative electrode 2, a positive electrode 1 containing cupric oxide, a separator separating the positive electrode 1 from the negative electrode 2, and a nonaqueous electrolyte and has a practical voltage of about 1.5 to 2.0V, a phenol derivative or a hydroquinone derivative is added to the positive electrode 1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3384632

[Date of registration]

27.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

**BEST AVAILABLE COPY**

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-153521

(43) 公開日 平成8年(1996)6月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	6/16	A		
	4/06	K		
	4/58			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

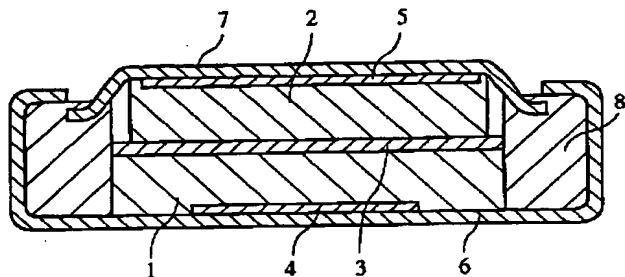
(21) 出願番号	特願平6-293396	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(22) 出願日	平成 6 年(1994)11月28日	(72) 発明者	原 満紀 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	福岡 悟 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	山野 淳 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

## (57) 【要約】

【目的】 実用電圧が 1.5～2.0 V 程度の非水電解液電池において、保存中の開路電圧の上昇や内部抵抗の上昇を、従来よりも効果的に抑制できる非水電解液電池を提供することを目的とする。

【構成】 リチウムを含む負極 2 と、酸化第二銅を含む正極 1 と、正極 1 と負極 2 を分離するセパレータと、非水電解液とを備え、実用電圧が 1.5 V～2.0 V 程度の非水電解液電池において、正極 1 にフェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体を添加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム又はリチウム合金を含む負極と、正極活物質を含む正極と、正極と負極を分離するセパレータと、非水電解液とを備え、実用電圧が1.5V～2.0V程度の非水電解液電池において、前記非水電解液電池内に、フェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体が添加されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 前記フェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体は、正極に対して0.5～2.0重量%の濃度で添加されている、及び／又は、非水電解液に対して1～500ppmの濃度で添加されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 前記正極活物質が、酸化第二銅又は二硫化鉄又は三酸化ビスマスであることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項4】 前記ヒドロキノン誘導体は、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンから選択され、前記フェノール誘導体は、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールから選択されることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液電池に関し、特にリチウム又はリチウム合金を負極活物質とし、酸化第二銅、二硫化鉄、三酸化ビスマス等を正極活物質とする、実用電圧が1.5V～2.0V程度の非水電解液電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 非水電解液電池は、正極材料と負極材料の組合せによって、実用電圧の異なったものが開発されている。非水電解液電池の実用電圧は3.0V程度のものが主流ではあるが、1.5V～2.0V程度のものも開発されており、乾電池との互換性を有する点からその実用価値は高い。

【0003】 非水電解液電池において、1.5V～2.0V程度の実用電圧を得るために、負極活物質としてリチウム又はリチウム合金を用い、正極活物質として酸化第二銅、二硫化鉄、三酸化ビスマス等を用いたものが実用化されており、非水電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン等の有機溶媒に過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等の無機塩を溶解したものが用いられている。

【0004】 ところで、実用電圧が1.5V～2.0V程度の非水電解液電池は、一般的に製造直後においては、正極や非水電解液に含まれる水分や不純物の影響により、開路電圧が実用電圧よりも高い電圧（3.0V前

後）まで上昇している。そこで、製造後に予備放電を行うことによって、開路電圧を実用電圧まで低下させている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 また、実用電圧が1.5V～2.0V程度の非水電解液電池においては、長期間保管している間にも、再び開路電圧が上昇したり内部抵抗が上昇するという問題も生じる。この長期保管中における開路電圧の上昇は、主に外部から水分や不純物が侵入することによって起こると考えられ、水分の影響を除去することによって開路電圧の上昇を抑制する方法も提案されている。

【0006】 例えば、特開昭61-218070公報には、非水電解液中にマグネシウム塩やインジウム塩を添加することによって、水分の影響を除去し開路電圧の上昇を抑制する方法が記載されている。しかしながら、このような方法においては、乾電池との互換性を考慮して十分な効果が得られてはいなかった。

【0007】 本発明は上記課題に鑑み、実用電圧が1.5～2.0V程度の非水電解液電池保存中の開路電圧の上昇や内部抵抗の上昇を、従来よりも効果的に抑制することのできる非水電解液電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明にかかる請求項1記載の非水電解液電池は、リチウム又はリチウム合金を含む負極と、正極活物質を含む正極と、正極と負極を分離するセパレータと、非水電解液とを備え、実用電圧が1.5V～2.0V程度の非水電解液電池において、非水電解液電池内に、フェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体が添加されていることを特徴としている。

【0009】 また、請求項2記載の非水電解液電池は、請求項1記載の非水電解液電池に対して、フェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体は、正極に対して0.5～2.0重量%の濃度で添加されている、及び／又は、非水電解液に対して1～500ppmの濃度で添加されていることを特徴としている。また、請求項3記載の非水電解液電池は、請求項1記載の非水電解液電池に対して、正極活物質が、酸化第二銅又は二硫化鉄又は三酸化ビスマスであることを特徴としている。

【0010】 また、請求項4記載の非水電解液電池は、請求項1記載の非水電解液電池に対して、ヒドロキノン誘導体は、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンから選択され、フェノール誘導体は、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールから選択されることを特徴としている。

## 【0011】

【作用】上記構成により、開路電圧の上昇を抑制することができる理由は次のように考えられる。請求項1記載の非水電解液電池によれば、外部から侵入した水分は、正極と反応して酸化物を生成するよりも先に、非水電解液電池内に添加されているフェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体と反応する。

【0012】従って、外部から侵入した水分の影響により正極で酸化物が生成するのを抑制する。そして、この酸化物生成の抑制作用により、開路電圧の上昇や内部抵抗の上昇を抑制する。また、請求項2記載の非水電解液電池によれば、フェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体は、正極又は非水電解液に適当な濃度で添加されているので、正極に対する水分の影響を抑制し、開路電圧の上昇や内部抵抗の上昇を抑制する作用が大きい。

【0013】そして、正極中に添加される場合は、非水電解液に添加される場合よりも、正極に対する水分の影響をより直接的に抑制することができるので、より効果的である。また、請求項3記載の非水電解液電池において、負極活物質がリチウム又はリチウム合金であり、正極活物質が酸化第二銅又は二硫化鉄又は三酸化ビスマスであるので、負極活物質と正極活物質の組合せによって、開路電圧が1.5V～2.0V程度を示す。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1) 図1は、本発明の一実施例に係る非水電解液電池の断面図である。図に示すように、非水電解液電池Aは、外径9.5mm、高さ2.7mmのコイン形の電池であって、酸化第二銅を活物質とする円形状の正極1と、円形状のリチウム板からなる負極2と、円形状のポリプロピレン製の微多孔性膜に非水電解液が含浸されたセパレータ3と、円形状のステンレス網からなる正極集電体4及び負極集電体5と、円筒形状に形成されたステンレス板からなる正極外装缶6と、正極外装缶6の開口部を覆う円形状のステンレス板からなる負極外装缶7と、正極外装缶6と負極外装缶7とを絶縁するリング状のポリオレフィン製の絶縁パッキング8とから構成されている。

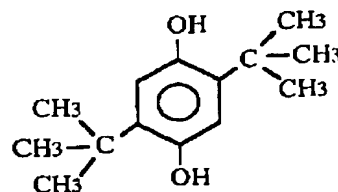
【0015】負極外装缶7の外周は、正極外装缶6の開口部から正極外装缶6の内側に入り込んでおり、正極外装缶6の外周面との間に絶縁パッキング8が介挿されることによって、正極外装缶6と負極外装缶7とが互いに絶縁された状態で固定されている。そして、正極外装缶6と負極外装缶7と絶縁パッキング8によって密閉された空間に、正極1、負極2、セパレータ3、正極集電体4、負極集電体5が収納されている。

【0016】正極1は、正極集電体4を介して正極外装缶6の内底面に、負極2は負極集電体5を介して負極外装缶7の内底面に圧接されており、セパレータ3は正極1と負極2との間に圧着された状態で介挿されている。

正極1は、正極活物質としての酸化第二銅(84重量%)と、導電剤としての黒鉛(10重量%)と、結着剤としてのフッ化樹脂粉末(5重量%)と、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン(下記化1)(1重量%)とを十分に混ぜ合わせ、その混合物を約2t/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形することにより直径8mm、厚さ0.4mmの円柱状の成形体を得、その成形体を200～300℃で熱処理したものである。

【0017】

【化1】

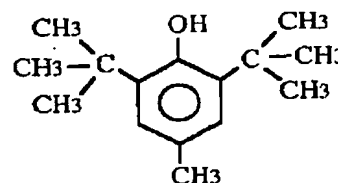


【0018】負極2は、リチウム金属を0.6mmの厚さに圧延した圧延板を、直径6mmの円形状に打ち抜いたものである。非水電解液は、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを1.0mol/lの濃度で溶解させたものを用いた。

【0019】また、非水電解液電池Bは、非水電解液電池Aと同様の構成であるが、正極1において、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの代わりに、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(下記化2)が1重量%の濃度で添加されている。

【0020】

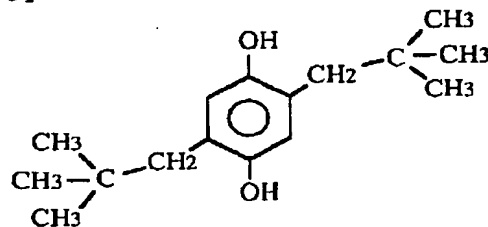
【化2】



【0021】また、非水電解液電池Cは、非水電解液電池Aと同様の構成であるが、正極1には、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの代わりに、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン(下記化3)が1重量%の濃度で添加されている。

【0022】

【化3】



【0023】(比較例1) 非水電解液電池Xは、非水電

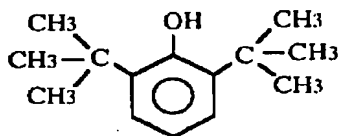
解液電池Aと同様の構成であるが、正極1において、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン<sup>5</sup>は添加されておらず、酸化第二銅の混合量は85重量%である。

(実施例2) 非水電解液電池A1~A6は、実施例1の非水電解液電池Aにおいて、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの正極1への添加濃度を0.1~3.0 wt%の範囲で増減させたものであり、正極1への添加濃度は、A1が0.1重量%, A2が0.25重量%, A3が0.5重量%, A4が1.5重量%, A5が2.0重量%, A6が3.0重量%である。なお、正極1において、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの添加濃度が増加(減少)分に相当する酸化第二銅の混合量を減少(増加)させている。

【0024】(実施例3) 本実施例の非水電解液電池D並びにEは、実施例1の非水電解液電池Aと同様の構成であるが、正極1において、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン<sup>5</sup>は添加されておらず、酸化第二銅の混合量は85重量%であるが、その代わりに、非水電解液に、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン(上記化3)並びに2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール(下記化4)が10ppmの濃度で添加されている。

【0025】

【化4】



【0026】(比較例2) 非水電解液電池Y並びにZは、非水電解液電池Dと同様の構成であるが、非水電解液には、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンが10ppmの濃度で添加される代わりに、過塩素酸マグネシウム並びに塩化インジウムが0.01mol/リットルの濃度で添加されている。この濃度は、過塩素酸マグネシウム並びに塩化インジウムを非水電解液に添加する上において好ましいと考えられる濃度である。

【0027】(実施例4) 非水電解液電池D1~D5は、実施例3の非水電解液電池Dにおいて、2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノンの非水電解液への添加濃度を0.01~1000ppmの範囲にわたって変化させたものであって、各非水電解液電池における添加濃度は、D1が0.01ppm, D2が0.1ppm, D3が1ppm, D4が100ppm, D5が500ppm, D6が1000ppmである。

【0028】上記の実施例1~4及び比較例1, 2の非水電解液電池において用いたフェノール誘導体又はヒドロキノン誘導体の種類及び濃度等を表1にまとめる。

【0029】

【表1】

電池 記号	添加物名	添加濃度	
		正極中	電解液中
A	2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン	1.0wt%	
A1		0.1wt%	
A2		0.25wt%	
A3		0.5wt%	
A4		1.5wt%	
A5		2.0wt%	
A6		3.0wt%	
B	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	1.0wt%	
C	2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン	1.0wt%	
D	2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン		10ppm
D1			0.01ppm
D2			0.1ppm
D3			1ppm
D4			100ppm
D5			500ppm
D6			1000ppm
E	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール		10ppm
X	.....	.....	.....
Y	過塩素酸マグネシウム		0.01 mol/l
Z	塩化インジウム		

【0030】このような非水電解電池を用いて、以下の実験を行った。

(実験1) 非水電解液電池A、Bと非水電解液電池Xとについて、室温保存に伴う開路電圧の変化を測定した。開路電圧の測定は、各非水電解液電池を組み立て、理論容量の4%を予備放電した後、30日ごとに行い、測定期間は120日間とした。測定結果は、図2のグラフに示される。

【0031】図2は、非水電解液電池の室温保存に伴う開路電圧の変化を示すグラフである。このグラフにおいて、非水電解液電池Xは開路電圧が徐々に上昇しているが、非水電解液電池A、Bはほとんど上昇していない。従って、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンや2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール

を正極1に適量添加することが、保存時における開路電圧の抑制に対して効果的であることが認められる。

【0032】なお、ここでは、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン並びに2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを正極1に添加する例を示したが、一般的に、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を正極1に対して添加すれば同様の効果が生ずるものと推測される。

(実験2) 非水電解液電池A、A1~A6と非水電解液電池Xとについて、組み立て後に理論容量の4%を予備放電し、その後、初期の開路電圧と室温60日保存後の開路電圧を測定した。表2にその測定結果を示す。

【0033】

【表2】

電池 記号	2,5-ジ-tert-ブチルヒ ドロキノの添加量 (wt%)	初期の 開路電圧 (V)	室温 60 日保存後 の開路電圧 (V)
X	0	1.89	2.10
A1	0.1	1.88	2.04
A2	0.25	1.88	1.97
A3	0.5	1.87	1.92
A	1.0	1.87	1.87
A4	1.5	1.87	1.87
A5	2.0	1.88	1.87
A6	3.0	1.89	1.91

【0034】表2に示される結果より、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの添加濃度が0.5重量%以上のものについては、60日保存後の開路電圧の上昇がほとんどない。従って、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの正極1への添加濃度が0.5重量%以上であれば、開路電圧の上昇抑制に対して十分に効果的であることがわかる。

【0035】また、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの正極1への添加濃度が、0~3.5重量%の範囲の非水電解液電池、即ち、非水電解液電池A(1.0重量%)、A3(0.5重量%)、A5(2.0重量%)と非水電解液電池X(0重量%)の他、添加濃度が2.5重量%と3.5重量%との非水電解液電池について、60℃で20日保存後の内部抵抗値を測定した。測定結果は、図3に示す通りである。なお、内部抵抗値の初期値は約50Ωであった。

【0036】図3は、正極への2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの添加濃度と60℃で20日保存後の内部抵抗値の関係を示すグラフである。図に示されるように、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの添加濃度が0.5~2.0重量%の範囲では、内部抵抗値が約50Ωであり、初期値とほとんど変わらないが、添加濃度が0.5重量%より低いか2.0重量%より高い範囲では、内部抵抗値はより高くなっている。これは、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの正極1への添加濃度が0.5~2.0重量%の範囲において、正極1への水分の影響を除去する作用が大きいためと考えられる。

【0037】上記の結果より、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンの正極1への添加濃度としては、

0.5~2.0重量%の範囲が好ましいことがわかる。なお、ここでは、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンを正極1に添加する例について示したが、一般的に、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を正極1に対して添加する濃度は、0.5~2.0重量%の範囲が適当であると推測される。

【0038】(実験3) 非水電解液電池D、Eと、非水電解液電池Xとについて、実験1と同様に、室温保存に伴う開路電圧の変化を測定した。図4は、その測定結果を示すグラフである。この結果、非水電解液電池Xは開路電圧が徐々に上昇しているが、非水電解液電池D、Eはほとんど上昇していない。

【0039】従って、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノンや2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを非水電解液に適量添加することが、保存時における開路電圧の抑制に対して十分に効果的であることが認められる。なお、ここでは、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン並びに2,6-ジ-tert-ブチルフェノールを非水電解液に添加する場合について示したが、一般的に、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を非水電解液に対して適量添加すれば同様の効果が生ずるものと推測される。

【0040】(実験4) 非水電解液電池D、D1~D6と非水電解液電池Xとについて、組み立て後に理論容量の4%を予備放電し、その後、初期の開路電圧と室温60日保存後の開路電圧を測定した。表3にその測定結果を示す。

【0041】

【表3】



11

12

電池 記号	2,5-ジ-tert-アミルヒドロ キノン添加量 (ppm)	初期の 開路電圧 (V)	室温60日保存後 の開路電圧 (V)
X	0	1.88	2.12
D1	0.01	1.88	2.06
D2	0.1	1.87	1.94
D3	1	1.87	1.89
D	10	1.87	1.87
D4	100	1.86	1.87
D5	500	1.86	1.87
D6	1000	1.86	1.87

【0042】表3に示される結果より、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンの添加濃度が1ppm以上のものについては、60日保存後の開路電圧の上昇がほとんどない。従って、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンの非水電解液への添加濃度が1ppm以上であれば、開路電圧の上昇抑制に対して十分に効果的であることがわかる。

【0043】また、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンの非水電解液への添加濃度が、0~1000ppmの範囲の非水電解液電池、即ち、非水電解液電池D5(500ppm)、非水電解液電池D6(1000ppm)、非水電解液電池X(0ppm)の他、濃度が400ppm、600ppmの非水電解液電池について、その放電容量を測定した。

【0044】放電容量の測定は、20℃において、放電電流0.04mAで、電池電圧が1.2Vになるまで放電を行い、そのときの放電量を測定して放電容量とした。図5は、非水電解液中の2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン濃度と放電容量の関係を示すグラフである。図5に示されるように、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンの添加濃度が0~500ppm程度までは放電容量がほぼ一定であるが、500ppmを超えると放電容量が低下している。

【0045】従って、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンの非水電解液への添加濃度としては、1~500ppmの範囲が適当であると考えらる。なお、ここでは、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンを非水電解液に添加する例について示したが、一般的に、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を非水電解液に対して添加する濃度は、1~500ppmの範囲が適当であると推測される。

【0046】(実験5)非水電解液電池Cと、非水電解液電池Dと、非水電解液電池Xとについて、60℃保存に伴う内部抵抗の変化を測定した。測定は20日毎に行い、測定期間は60日間とした。図6は、非水電解液電池の60℃保存に伴う内部抵抗の変化を示すグラフである。図に示されるように、室温保存に伴う内部抵抗の変化は、非水電解液電池C、非水電解液電池D、非水電解液電池Xの順に大きくなっている。

【0047】従って、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンを正極1或は非水電解液に適量添加することは、共に内部抵抗の増加を防止するのに効果的であるが、非水電解液に適量添加するよりも正極1に適量添加の方がより効果的であることがわかる。これは、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンを正極1に添加することにより、非水電解液に添加するよりも、正極1に対する水分の影響をより効果的に抑えることができるためと考えられる。

【0048】なお、ここでは2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンを添加する例について示したが、一般的に、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を、正極1或は非水電解液に適量添加すれば同様の結果が得られるものと推測される。

(実験6)非水電解液電池Dと、非水電解液電池Y、Zとについて、60℃保存に伴う開路電圧の変化を測定した。開路電圧の測定は、各非水電解液電池を組み立て、理論容量の4%を予備放電した後、20日ごとに行い、測定期間は100日間とした。測定結果は、図7のグラフに示される。

【0049】図7は、非水電解液電池の60℃保存に伴う開路電圧の変化を示すグラフである。このグラフにおいて、非水電解液電池Y及びZでは、保存期間20日程度で開路電圧が2.0Vを越しているのに対し、非水電解液電池Dでは、100日間で2.0V程度に達し、開路電圧の上昇がより小さい。従って、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンを非水電解液に適量添加する方が、過塩素酸マグネシウムや塩化インジウムを非水電解液に適量添加するよりも、保存時における開路電圧の抑制に対してより効果的であることが認められる。

【0050】なお、ここでは、非水電解液に2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノンを添加したものと、過塩素酸マグネシウムや塩化インジウムを添加したものを比較する例を示したが、一般的に、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を非水電解液に適量添加すれば、マグネシウム塩やインジウム塩を非水電解液に適量添加するよりも効果的に開路電圧の抑制を行うことができるものと推測される。

【0051】なお、上記実施例1~4においては、正極

13

1の活物質として酸化第二銅を用いる例を示したが、二硫化鉄や三酸化ビスマスを活物質とする場合においても、同様に実施することが可能であり、同様の効果を奏する。

【0052】

【発明の効果】以上の本発明によれば、実用電圧が1.5V～2.0V程度の非水電解液電池において、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を添加することにより、保存中の開路電圧の上昇や内部抵抗の上昇を、従来の方よりも更に効果的に抑制することが可能となり、その実用的価値は大きい。

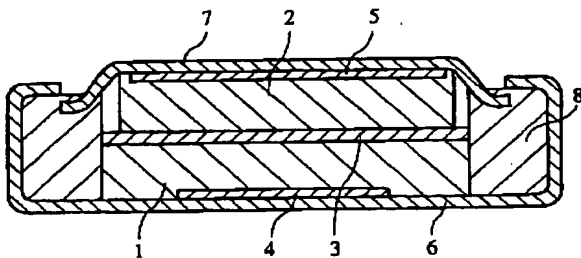
【0053】また、ヒドロキノン誘導体やフェノール誘導体を正極に適量添加することによって、より効果的に開路電圧の上昇や内部抵抗の上昇を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る非水電解液電池の断面図である。

【図2】非水電解液電池の室温保存に伴う開路電圧の変

【図1】



14

化を示すグラフである。

【図3】正極への2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン添加濃度と60℃で20日保存後の内部抵抗値の関係を示すグラフである。

【図4】非水電解液電池の室温保存に伴う開路電圧の変化を示すグラフである。

【図5】非水電解液中の2, 5-ジ-tert-アミルヒドロキノン濃度と放電容量の関係を示すグラフである。

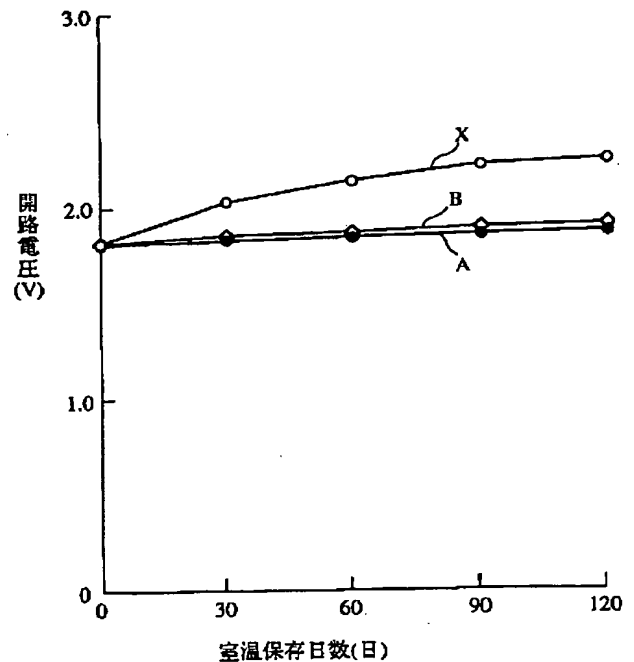
10 【図6】非水電解液電池の60℃保存に伴う内部抵抗の変化を示すグラフである。

【図7】非水電解液電池の60℃保存に伴う開路電圧の変化を示すグラフである。

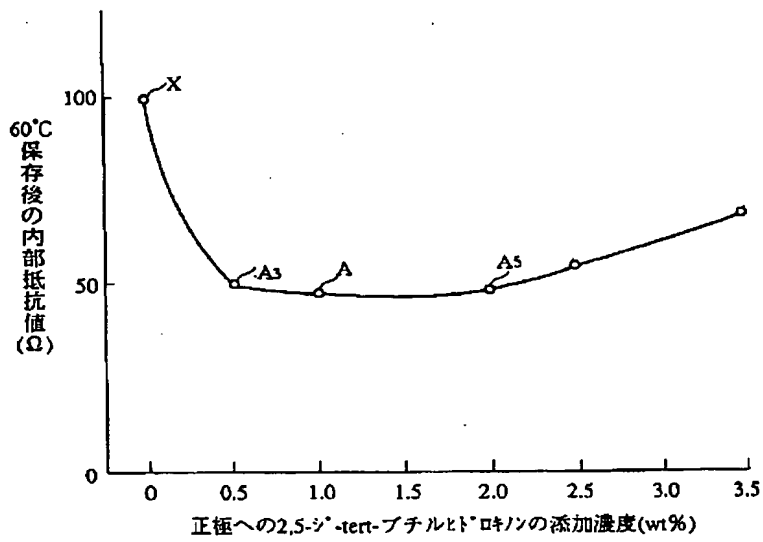
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 6 正極外装缶
- 7 負極外装缶

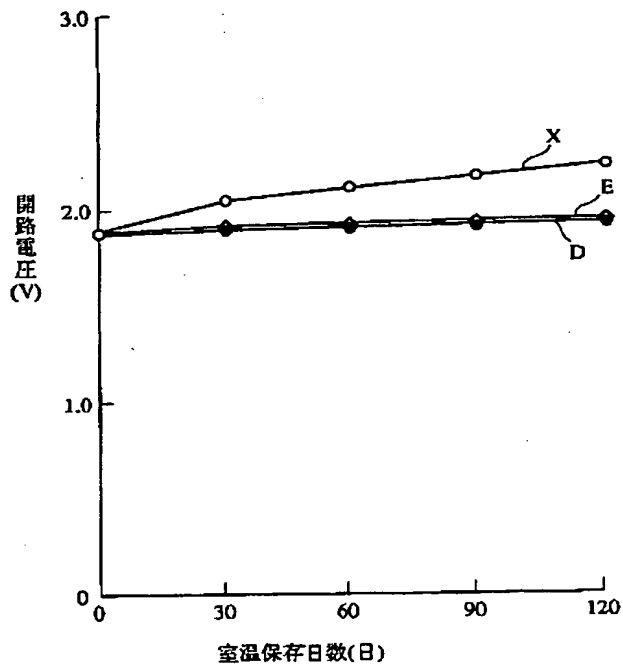
【図2】



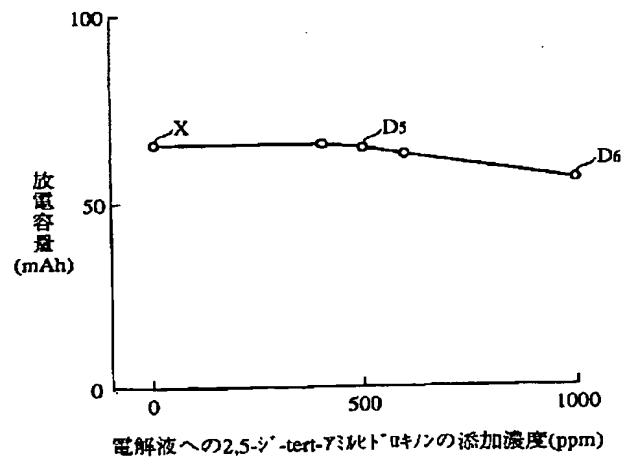
【図3】



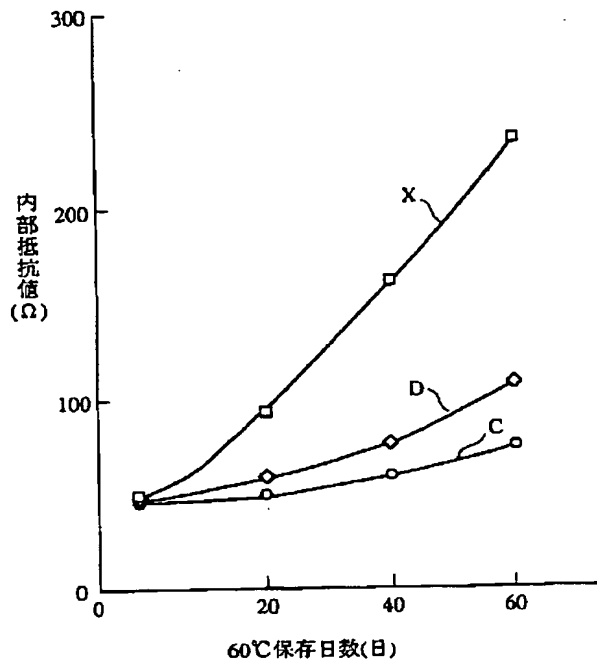
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

